

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP05/000422

International filing date: 18 January 2005 (18.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE
Number: 10 2004 004 214.4
Filing date: 27 January 2004 (27.01.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 27 June 2005 (27.06.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND 20/05/2005



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 10 2004 004 214.4

Anmeldetag: 27. Januar 2004

Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft,
67063 Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Polymerdispersionen oder -lösungen mit
3,4 Dihydroxyphenylgruppen

IPC: C 08 F, C 07 C, C 09 D

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 13. Mai 2005
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag



Letang

Polymerdispersionen oder -lösungen mit 3,4 Dihydroxyphenylgruppen

Beschreibung

5 Die Erfindung betrifft eine Dispersion oder Lösung eines Polymeren in Wasser, organischen Lösemitteln oder deren Gemischen, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer mindestens 0,001 Mol 3,4 Dihydroxyphenylgruppen (berechnet mit 109 g/Mol) auf 100 g Polymer enthält.

10 Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung der Dispersionen oder Lösungen als Klebstoffe, insbesondere Haftklebstoffe, Dichtungsmasse, Imprägnierungsmittel oder Beschichtungsmittel.

15 Bei Polymeren, welche in Beschichtungsmitteln oder Klebstoffen Verwendung finden, handelt es sich vielfach um vernetzungsfähige Copolymerisate. Durch eine Vernetzung können z.B. Schutzüberzüge oder Klebstoffbeschichtungen mit guten elastischen Eigenschaften, hoher Kohäsion, d.h. innere Festigkeit, hoher Chemikalien- und Lösemittelbeständigkeit erhalten werden.

20 Zur Vernetzung wird den Copolymerisaten im allgemeinen ein Vernetzungsmittel zugesetzt, das mit funktionellen Gruppen im Copolymerisat reagiert.

Mögliche Vernetzungsmittel sind z.B. Polyisocyanate, welche mit Hydroxyl- oder Aminogruppen reagieren.

25 Nachteilig bei diesen wässrigen Zubereitungen ist jedoch die mangelnde Lagerstabilität. Das Polyisocyanat darf daher erst kurz vor seiner Verwendung als Vernetzungshilfsmittel in Wasser dispergiert und mit dem Copolymerisat gemischt werden.

30 Eine erhöhte Lagerstabilität kann durch Umsetzung der Isocyanatgruppen mit Blockierungsmitteln, z.B. Oximen, Caprolactam, Phenolen, Maleinsäuredialkylestern erreicht werden. Die erhaltenen sog. blockierten Polyisocyanate hydrolysieren in wässriger Dispersion nur noch in untergeordnetem Ausmaß.

35 Vernetzungsreaktionen treten jedoch erst nach Abspaltung des Blockierungsmittels bei Temperaturen ab ca. 130°C auf.

40 Bisher bekannte wässrige Klebstoffzubereitungen mit Polyisocyanaten als Vernetzungshilfsmittel sind daher entweder nicht lagerstabil und können daher nur als 2-Komponentensystem Verwendung finden oder vernetzen erst bei hohen Temperaturen.

Lagerstabile, bei Raumtemperatur nach Entfernen des Lösungsmittels vernetzende wässrige Dispersionen sind z.B. aus der EP-A-3516, WO 93/25588 oder

EP-A-516074 bekannt. Diese Dispersionen enthalten Polyhydrazide bzw. Aminoxy-Vernetzer, welche mit im Copolymerisat einpolymerisierten Monomeren mit Carboxylgruppen reagieren.

- 5 Grundsätzlich besteht ein Bedarf an weiteren, bei Raumtemperatur vernetzenden Dispersionen, um Alternativen zur Polyhydrazidvernetzung zur Verfügung stellen zu können. Des weiteren sollen diese Dispersionen gute anwendungstechnische Eigenschaften aufweisen.
- 10 Aus der Natur sind Proteine mit 3,4 Dihydroxyphenylgruppen bekannt. Diese Proteine bewirken bei Muscheln eine pH-Wert abhängige Vernetzung in Gegenwart von Sauerstoff.

- 15 Aufgabe der vorliegenden Erfindung waren daher lagerstabile Dispersionen oder Lösungen von vernetzbaren Polymeren. Die Vernetzung soll durch eine einfache Maßnahme gezielt eingeleitet werden können.

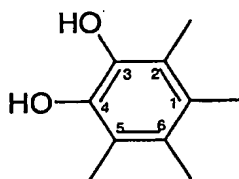
Demgemäß wurde die obige Dispersion oder Lösung gefunden.

- 20 Die erfindungsgemäße Dispersion oder Lösung enthält ein Polymer mit mindestens 0,001 Mol 3,4 Dihydroxyphenylgruppen auf 100 g Polymer.

- 25 Die Mindestmenge der 3,4 Dihydroxyphenylgruppen beträgt vorzugsweise 0,001, besonders bevorzugt 0,005 bzw. 0,02 Mol auf 100 g Polymer; die Maximalmenge übersteigt vorzugsweise nicht 0,5, besonders bevorzugt nicht 0,2 Mol auf 100 g Polymer.

Eine ausreichende Vernetzung wird im allgemeinen mit einem Gehalt von 0,001 bis 0,2, insbesondere 0,01 bis 0,15 und besonders bevorzugt von 0,05 bis 0,1 erreicht.

- 30 Unter 3,4 Dihydroxyphenylgruppe wird dabei eine Gruppe der Formel



verstanden.

35

An der 1., 2., 5. und 6. Position befinden sich gegebenenfalls weitere Substituenten, in Betracht kommen insbesondere H-Atome oder Kohlenwasserstoffgruppen ggfs. auch mit Heteroatomen.

3

Zur Berechnung des molaren Gehalts im Polymer wird immer von einem Molgewicht der 3,4 Dihydroxygruppe von 109 Gramm pro Mol ausgegangen.

- 5 Die erfindungsgemäße Dispersion oder Lösung kann als Lösungsmittel Wasser oder bei 21°C, 1 bar flüssige organische Lösungsmittel enthalten.

Bevorzugt ist Wasser oder Gemische von Wasser und mit Wasser mischbare organische Lösemittel.

- 10 Bei Lösemittelgemischen beträgt der Anteil von Wasser vorzugsweise mindestens 50 Gew.-%, bezogen auf das Lösemittelgemisch.

Bei dem Polymer kann es sich z.B. um ein Polyester, Polyurethan oder Polyamid handeln.

- 15 Bevorzugt handelt es sich um ein Polymer, welches durch radikalische Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Verbindungen (Monomere) erhältlich ist (im nachfolgenden kurz Polyaddukt genannt).

- 20 Das Polyaddukt besteht vorzugsweise zu mindestens 40 Gew.-%, bevorzugt zu mindestens 60 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 80 Gew.-% aus sogenannten Hauptmonomeren.

- 25 Die Hauptmonomeren sind ausgewählt aus C₁-C₂₀-Alkyl(meth)acrylaten, Vinylestern von bis zu 20 C-Atome enthaltenden Carbonsäuren, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atomen, ethylenisch ungesättigten Nitrilen, Vinylhalogeniden, Vinylethern von 1 bis 10 C-Atome enthaltenden Alkoholen, aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 8 C-Atomen und ein oder zwei Doppelbindungen oder Mischungen dieser Monomeren.

- 30 Zu nennen sind z.B. (Meth)acrylsäurealkylester mit einem C₁-C₁₀-Alkylrest, wie Methylmethacrylat, Methylacrylat, n-Butylacrylat, Ethylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat.

Insbesondere sind auch Mischungen der (Meth)acrylsäurealkylester geeignet.

- 35 Vinylester von Carbonsäuren mit 1 bis 20 C-Atomen sind z.B. Vinylaurat, -stearat, Vinylpropionat, Versatidsäurevinylester und Vinylacetat.

- 40 Als vinylaromatische Verbindungen kommen Vinyltoluol, α- und p-Methylstyrol, α-Butylstyrol, 4-n-Butylstyrol, 4-n-Decylstyrol und vorzugsweise Styrol in Betracht. Beispiele für Nitrile sind Acrylnitril und Methacrylnitril.

4

Die Vinylhalogenide sind mit Chlor, Fluor oder Brom substituierte ethylenisch ungesättigte Verbindungen, bevorzugt Vinylchlorid und Vinylidenchlorid.

- 5 Als Vinylether zu nennen sind z.B. Vinylmethylether oder Vinylisobutylether. Bevorzugt wird Vinylether von 1 bis 4 C-Atome enthaltenden Alkoholen.

Als Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 8 C-Atomen und ein oder zwei olefinischen Doppelbindungen seien Ethylen, Propylen, Butadien, Isopren und Chloropren genannt.

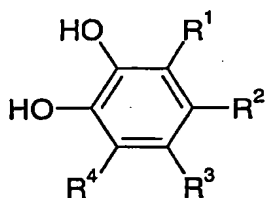
- 10 Bevorzugte Hauptmonomere sind C₁-C₁₀-Alkyl(meth)acrylate und Mischungen der Alkyl(meth)acrylate mit Vinylaromaten, insbesondere Styrol.

- 15 Neben den Hauptmonomeren kann das Polymer weitere Monomere enthalten, z.B. Monomere mit Carbonsäure, Sulfonsäure oder Phosphonsäuregruppen. Bevorzugt sind Carbonsäuregruppen. Genannt seien z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure oder Fumarsäure. Der Gehalt an ethylenisch ungesättigten Säuren im Polymerisat ist im allgemeinen kleiner 15 Gew.-%.

- 20 Weitere Monomere sind z.B. auch Hydroxylgruppen enthaltende Monomere, insbesondere C₁-C₁₀-Hydroxyalkyl(meth)acrylate, oder Amide wie (Meth)acrylamid.

Im Polyaddukt sind die 3,4 Dihydroxyphenylgruppen vorzugsweise durch Copolymerisation mit 3,4 Dihydroxyphenylgruppen aufweisenden Monomeren enthalten.

- 25 Als geeignete 3,4 Dihydroxyphenylgruppen aufweisende Monomere kommen solche der Formel



- 30 in Betracht.

- Mindestens einer der Reste R₁ bis R₄ steht hier für einen organischen Rest der mindestens eine, vorzugsweise eine bis drei, besonders bevorzugt eine radikalisch polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Gruppe enthält (kurz ethylenisch ungesättigter Rest).
- 35

Der ethylenisch ungesättigte Rest enthält im übrigen bevorzugt insgesamt bis zu 50 C-Atome, insbesondere bis zu 30 C-Atome und gegebenenfalls auch Heteroatome wie O,

5

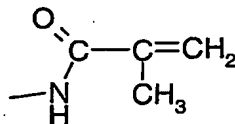
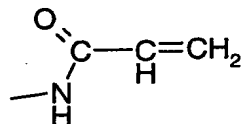
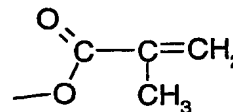
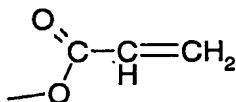
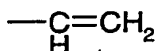
N und S. Derartige Heteroatome können insbesondere in Form von Carbonyl-, Carboxyl-, Hydroxy- Ether-, Amino- oder Mercaptogruppen vorliegen.

- 5 Besonders bevorzugt steht einer der Reste R^1 bis R^4 für einen ethylenisch ungesättigten Rest.

Ganz besonders bevorzugt steht R^2 für einen ethylenisch ungesättigten Rest.

- 10 Die übrigen Reste stehen für Wasserstoff oder sonstige organische Reste ohne radikalisch copolymerisierbare Gruppe. Die übrigen Reste stehen bevorzugt für Wasserstoff oder C_1 - C_8 -Alkylgruppen. Besonders bevorzugt handelt es sich bei maximal zwei der übrigen Reste um organische Reste, insbesondere handelt es sich bei mindestens einem, vorzugsweise bei allen übrigen Resten um Wasserstoff.

- 15 Bevorzugte ethylenisch ungesättigte Reste sind solche der Formel $-Y-X$, wobei Y eine Spacergruppe und X die eigentlich copolymerisierbare Gruppe ist. X kann z.B. sein:



- 20 Die Spacergruppe Y steht im einfachsten Fall für eine Einfachbindung, die Gruppe X ist dann direkt an den Phenylring gebunden.

Im übrigen kann es sich bei Y um eine zweiwertige Spacergruppe mit bis zu 30 C-Atomen, insbesondere bis zu 20 C-Atomen, ganz besonders bevorzugt bis zu 15 C-Atomen handeln.

25

Die Spacergruppe kann auch Heteroatome wie O, N und S enthalten, z.B. in Form von Carbonyl-, Carboxyl-, Hydroxy-, Ether-, Amino- oder Mercaptogruppen.

- 30 Besonders bevorzugte Monomere mit 3,4 Dihydroxyphenylgruppen sind radikalisch polymerisierbare Monomere mit 3,4 Dihydroxyphenylgruppen und mindestens einer radikalisch polymerisierbaren Doppelbindung, welche erhältlich sind durch Umsetzung von Verbindungen I mit einer 3,4 Dihydroxyphenylgruppe, welche durch mindestens einen weiteren organischen Rest mit einer Hydroxylgruppe oder Carboxylgruppe substituiert ist, mit Verbindungen II, welche mindestens eine radikalisch polymerisier-

bare Doppelbindung und mindestens eine gegenüber Verbindungen I reaktive Gruppe, z.B. ein Hydroxy-, Carboxyl- oder Epoxygruppe aufweisen.

- 5 Ganz besonders bevorzugt sind Monomere aus Verbindungen I mit einer Hydroxyalkylgruppe und ethylenisch ungesättigten Säuren als Verbindungen II. Als Verbindungen I mit Hydroxyalkylgruppen kommen insbesondere solche in Betracht, bei denen ein 3,4-Dihydroxyphenyl durch eine C₂-C₁₀-Alkanolgruppe, z.B. Ethanol substituiert ist.

- 10 Als ethylenisch ungesättigte Säuren kommen insbesondere Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure in Betracht.

Bei der Umsetzung von I mit II handelt es sich um eine normale Veresterung. Die Umsetzung kann bei 40 bis 100°C in Gegenwart von Säuren, z.B. Schwefelsäure erfolgen.

- 15 Ganz besonders bevorzugt sind ebenfalls Monomere aus Verbindungen I mit einer Carboxylgruppe und ethylenisch ungesättigten Epoxiden als Verbindungen II.

Hier kommen als Verbindungen I insbesondere solche in Betracht, bei denen ein 3,4-Dihydroxyphenol durch eine C₁-C₁₀-Alkylcarboxylgruppe substituiert ist.

20

Als Verbindungen II kommen insbesondere Glycidylacrylat und Glycidylmethacrylat in Betracht. Die Umsetzung erfolgt vorzugsweise bei 40 bis 100°C in Gegenwart eines Katalysators für die Öffnung des Epoxidrings.

- 25 Als radikalisch polymerisierbare Monomere mit 3,4 Dihydroxyphenylgruppen und mindestens einer radikalisch polymerisierbaren Doppelbindung kommen auch Säureamide in Betracht, bei denen die Amidgruppen einen Substituenten mit einer 3,4 Dihydroxyphenylgruppe hat.

- 30 Insbesondere handelt es sich um entsprechend substituierte Acrylsäure- oder Methacrylsäureamide.

Die Säureamide sind z.B. erhältlich durch Umsetzung von Brenzkatechin mit (Meth)acrylsäureamiden, bei denen die Amidgruppe eine Hydroxylgruppe trägt.

35

N-[2-(3,4-dihydroxyphenyl)ethyl]-2-propenamid ist z.B. aus Chemical abstracts Nr. S 203179-84-4 bekannt.

- 40 Das Polyaddukt kann in üblicher Weise durch Copolymerisation der Monomeren hergestellt werden.

7

Der Anteil der 3,4 Dihydroxyphenylgruppen enthaltenden Monomeren sind so gewählt, dass der gewünschte Gehalt an 3,4 Dihydroxyphenylgruppen im Polyaddukt erreicht wird.

- 5 Das Polyaddukt kann ausschließlich aus 3,4 Dihydroxyphenylgruppen enthaltenden Monomeren aufgebaut sein.

- 10 Insbesondere enthält die erfindungsgemäße Lösung oder Dispersion ein Polymer, vorzugsweise ein Polyaddukt, mit 0,001 bis 0,7 Mol 3,4 Dihydroxyphenylgruppen auf 100 g Polymer. Besonders bevorzugt sind die eingangs angegebenen Mindest- und Maximalmengen.

- 15 Die Polymeren sind z.B. durch Lösungspolymerisation oder Emulsionspolymerisation erhältlich.

- Bevorzugt werden dabei Wasser oder wässrige Lösungsmittelgemische mit insbesondere mehr als 50 Gew.-% Wasseranteil als Lösungsmittel verwendet.

- 20 Ein besonderer Vorteil der Vernetzungsreaktion der 3,4 Dihydroxyphenylgruppen ist die pH-Wert-Abhängigkeit.

Bei einem pH-Wert kleiner 4 tritt keine Vernetzung auf.

- 25 Ebenso tritt bei Sauerstoffausschluß keine Vernetzung auf. Zur Vernetzung muß der pH-Wert größer 4, besonders bevorzugt größer 6, ganz besonders bevorzugt größer 7 sein; gleichzeitig muß Gegenwart von Sauerstoff gegeben sein.

- 30 Die unvernetzte Lösung oder Dispersion kann entsprechend bei einem beliebigen pH-Wert unter Sauerstoffausschluß gelagert werden. Alternativ kann die unvernetzte Lösung oder Dispersion in Gegenwart von Sauerstoff bei einem pH-Wert kleiner 7, insbesondere kleiner 4 gelagert werden.

- 35 Bei der Verwendung der Lösung oder Dispersion erfolgt dann die Vernetzung des gelösten oder dispergierten Polymeren durch Anhebung des pH-Wertes oder durch Aufhebung des Sauerstoffausschlusses oder durch beides.

Die Verwendung kann auch unter Wasser erfolgen, in Gegenwart des in Wasser gelösten Sauerstoffs.

- 40 Die erfindungsgemäße Dispersion oder Lösung kann je nach Verwendungszweck übliche Hilfs- und Zusatzmittel enthalten. Hierzu gehören beispielsweise Füllstoffe wie Quarzmehl, Quarzsand, hochdisperse Kieselsäure, Schwerspat, Calciumcarbonat,

Kreide, Dolomit oder Talkum, die oft zusammen mit geeigneten Netzmitteln wie z.B. Polyphosphaten wie Natriumhexamethaphosphat, Naphthalinsulfonsäure, Ammonium- oder Natriumpolyacrylsäuresalze eingesetzt werden, wobei die Netzmittel im allgemeinen von 0,2 bis 0,6 Gew.-%, bezogen auf den Füllstoff, zugesetzt werden.

5

Fungizide zur Konservierung werden, falls gewünscht im allgemeinen in Mengen von 0,02 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Dispersionen oder Lösung eingesetzt. Geeignete Fungizide sind beispielsweise Phenol- oder Kresol-Derivate oder zinnorganische Verbindungen.

10

Besonders eignet sich die erfindungsgemäße Dispersion oder Lösung, insbesondere als wässrige Dispersion eines radikalischen Polymeren, als Bindemittel für Klebstoffe, z.B. Haftklebstoffe, Lacke, Anstriche, Papierstreichmassen oder zum Binden von Faserservliesen, d.h. überall wo eine Vernetzung und Erhöhung der inneren Festigkeit (Kohäsion) gewünscht ist. Als Klebstoff können die Dispersionen neben obengenannten Zusatzstoffen noch spezielle, in der Klebstofftechnologie übliche Hilfs- und Zusatzmittel enthalten. Hierzu gehören beispielsweise Verdickungsmittel, Weichmacher oder auch klebrigmachende Harze wie z.B. Naturharze oder modifizierte Harze wie Kolophoniumester oder synthetische Harze wie Phthalatharze.

15

20

Dispersionen, welche als Klebstoff Verwendung finden, enthalten besonders bevorzugt Alkyl(meth)acrylate im Copolymerisat. Bevorzugte Anwendungen im Klebstoffgebiet sind neben Haftklebstoffen auch Kaschierklebstoffe, z.B. für die Verbund- und Glanzfolienkaschierung.

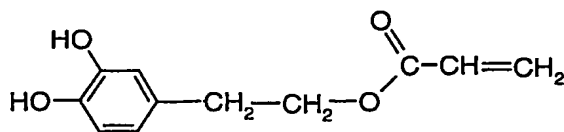
25

Die Glasübergangstemperatur der Polymeren wird bei der Verwendung als Klebstoff bevorzugt auf Werte zwischen 0 und -60°C eingestellt.

30

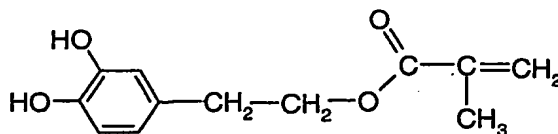
Beispiele

Dihydroxyphenylverbindungen:

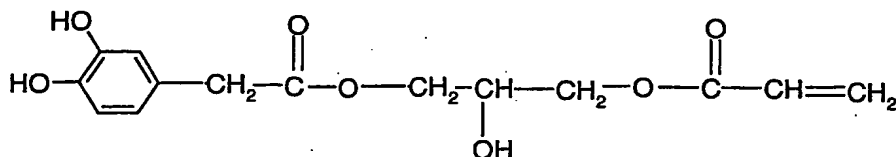


DHPEA

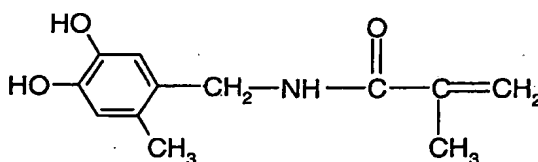
9



DHPEMA



DHPAPMA



DHPMAM

5

Beispiel A) Herstellung von DHPEA

10 100 Teile 2-(3,4 dihydroxyphenyl) ethanol, 100 Teile Acrylsäure, 4 Teile Schwefelsäure, 0,1 Teile Phenothiazin, 0,5 Teile Hydrochinon monomethylester und 50 Teile Cyclohexan werden am Wasserauskreiser so lange erhitzt, bis 9 Teile Wasser ausgekreist sind.

15 Nach dem Abkühlen gibt man 350 Teile Ethylacetat zum Reaktionsgemisch, schüttelt dreimal mit Kochsalzlösung aus, trocknet die organische Phase mit Natriumsulfat und rotiert das Lösungsmittel ab. Das so erhaltene Gemisch aus 2-(3,4 dihydroxyphenyl) ethyl acrylat (DHPEA) und Acrylsäure (charakterisiert über 1H-NMR) in einer Ausbeute von 110 Teilen wird so in der anschließenden Emulsionspolymerisation eingesetzt.

20 Beispiel B) Herstellung von DHPEA

25 100 Teile 2-(3,4 dihydroxyphenyl) ethanol, 100 Teile Acrylsäure, 4 Teile p-Toluolsulfonsäure, 0,1 Teile Phenothiazin, 0,5 Teile Hydrochinon monomethylester und 50 Teile Cyclohexan werden am Wasserauskreiser so lange erhitzt, bis 9 Teile Wasser ausgekreist sind.

10

- Nach dem Abkühlen gibt man 350 Teile Ethylacetat zum Reaktionsgemisch, schüttelt dreimal mit Kochsalzlösung aus, trocknet die organische Phase mit Natriumsulfat und rotiert das Lösungsmittel ab. Das so erhaltene Gemisch aus 2-(3,4 dihydroxyphenyl) ethyl acrylat und Acrylsäure (charakterisiert über $^1\text{H-NMR}$) in einer Ausbeute von 88
- 5 Teilen wird so in der anschließenden Emulsionspolymerisation eingesetzt.

Beispiel C) Herstellung von DHPEMA

- 10 55 Teile 2-(3,4 dihydroxyphenyl) ethanol, 56 Teile Methacrylsäureanhydrid, 0,1 Teile Phenothiazin, 0,5 Teile Hydrochinon monomethylester und 50 Teile Tetrahydrofuran werden bei Raumtemperatur zusammengegeben und 1 Stunde gerührt, dann wird die Temperatur auf 70°C erhöht, 1 Teil Dibutylzinndilaurat und 4 Teile Triethanolamin zugegeben und weitere 3 Stunden bei 70°C reagieren lassen.

- 15 Nach dem Abkühlen gibt man 100 Teile Ethylacetat zum Reaktionsgemisch, säuert mit Salzsäure auf pH5 und schüttelt 2 mal mit Kochsalzlösung aus und trocknet anschließend die organische Phase mit Natriumsulfat und rotiert das Lösungsmittel ab. Das so erhaltene Gemisch aus 2-(3,4 dihydroxyphenyl) ethyl methacrylat und Methacrylsäure (charakterisiert über $^1\text{H-NMR}$) in einer Ausbeute von 90 Teilen wird so in der
- 20 anschließenden Emulsionspolymerisation eingesetzt.

Beispiel D) Synthese über Schutzgruppe für phenolische OH

- 25 100 Teile 2-(3,4 dihydroxyphenyl) ethanol und 120 Teile Aceton werden bei 0°C vorgelegt und 180 Teile Phosphorpentoxid werden langsam zugegeben. Es resultiert eine exotherme Reaktion auf ca. 30°C , danach wird weitere 4 Stunden bei Raumtemperatur weiterreagieren lassen. Es wird Ethylacetat zugesetzt, das Produkt mit Natronlauge gewaschen, die organische Phase mit Natriumchlorid ausgeschüttelt, mit Natriumsulfat getrocknet und einrotiert. Es resultieren 50 Teile gelbliche Kristalle. Diese können dann
- 30 in klassischen Reaktionen mit Acrylsäurechlorid oder Methacrylsäureanhydrid umgesetzt und anschließend die Schutzgruppe wieder abgespalten werden.

Beispiel E) Herstellung von DHPAPMA

- 35 20 Teile 1-(3,4 dihydroxyphenyl) essigsäure, 17 Teile Glycidylmethacrylat, 20 Teile Butylacetat und 0,7 Teile Tetrabutylammoniumbromid, 0,1 Teile Phenothiazin und 0,5 Teile Hydrochinon monomethylester werden bei Raumtemperatur zusammengegeben und dann 10 Stunden bei 80°C gerührt. Es resultiert eine schwache exotherme Reaktion. Das Produkt wird über $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie identifiziert. Das so erhaltene Produkt wird so in der anschließenden Emulsionspolymerisation eingesetzt.
- 40

Herstellung der Polymeren

Lösungspolymerisation:

5 Polymer mit 5% DHPEA

10 In einen 100 ml Rundkolben mit Magnetrührer und geeignetem Verschluss mit N₂-Zufuhr und Abgasleitung gibt man eine Mischung aus 80g Aceton, 15,2g 2-Hydroxyethylacrylat (HEA) und 0,8g 3,4-Dihydroxyphenylethylacrylat (DHPEA), zusammen mit einer Mischung aus 80g Wasser, 0,08g Natriumdisulfit, 0,16g 2,2' Azobis-(2-amidinopropan)-dihydrochlorid (Wako V50).

15 Die Mischung wird bei Raumtemperatur 50 min mit Stickstoff gespült und gerührt. Bei konstantem Stickstoffstrom erwärmt man die Mischung auf 60°C, rührt eine Stunde bei dieser Temperatur, destilliert das Aceton ab und hält die Reaktionsmischung eine weitere Stunde bei 80°C.

Die erhaltene Polymerlösung ist farblos und hat einen pH-Wert von 2,7 und einen Feststoffgehalt von ca. 20%.

20 Analog wurden weitere Lösungspolymerisate mit unterschiedlichen Mengen DHPEA bzw. 10% (3,4-Dihydroxy-6-methyl-phenyl)-methyl-(meth)acrylamid (DHPMAM) hergestellt. Die Zusammensetzungen und Filmeigenschaften sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1:

Beispiel	HEA (%)	DHPEA (%)	FG(%)	pH	Film	Farbe
1	100		ca. 20	3,8	klebrig	klar
2a	99	1	ca. 20	2,7	klebrig	klar
2b	99	1	ca. 20	8,5	klebrig	hellbraun
3a	95	5	ca. 20	2,5	klebrig	klar
3b	95	5	ca. 20	8,5	nicht klebrig	braun
4a	80	10	ca. 20	2,2	klebrig	hellbraun
4b	80	10	ca. 20	8,5	nicht klebrig	dunkelbraun
	HEA (%)	DHPMAM (%)	FG(%)	pH	Film	Farbe
5a	90	10	ca. 20	2,5	klebrig	klar
5b	90	10	ca. 20	8,0	nicht klebrig	dunkelbraun

25

Von den Polymerlösungen wurden ca. 15g in einen Polyethylendeckel (Masse 7g) gegeben und bei Raumtemperatur getrocknet (Beispiele 1, 2a bis 5a). Ein Teil der Polymerlösungen wurde mit 5%iger NaOH auf pH 8-8,5 gestellt. Von den alkalisch gestellten Polymerlösungen wurden auch ca. 15g in einen Polyethylendeckel gegeben und

30

unter den gleichen Bedingungen getrocknet (Beispiele 2b bis 5b).

Die aus saurer Lösung gebildeten Filme waren alle klebrig und größtenteils klar. Die aus alkalischer Lösung gebildeten Filme zeigten eine Braunfärbung, die mit steigender Menge DHPEA zunahm. Gleichzeitig nahm mit steigender Braunfärbung die Klebrigkeit ab. Die Abnahme der Klebrigkeit ist ein Maß für die Zunahme der Vernetzungsdichte.

5

Definitionen: Der Film wird als klebrig bezeichnet, wenn der Polyethylendeckel sich mit einem Finger hochheben lässt, nachdem die Oberfläche des Polymerfilms mit dem Finger unter leichtem Anpressdruck kurz berührt worden war. Nicht klebrig bedeutet, dass der Polyethylendeckel liegen bleibt.

10

Emulsionspolymerisation:

Polymer mit 5% DHPEA

15

In einen 100 ml Rundkolben mit Magnetrührer und geeignetem Verschluss mit N₂-Zufuhr und Abgasleitung gibt man eine Mischung aus 7,6g n-Butylacrylat (BA) und 0,4g 3,4-Dihydroxyphenylethylacrylat (DHPEA), zusammen mit einer Mischung aus 72,9g Wasser, 0,267g Steinapol NLS (15%ig in Wasser), 0,08g 2,2'-Azobis[N-(2-carboxyethyl)-2-methylpropionamidin] tetrahydrat (VA 057) .

20

Die Mischung wird bei Raumtemperatur 30 min mit Stickstoff gespült und gerührt. Bei konstantem Stickstoffstrom erwärmt man die Mischung auf 85°C, rührt drei Stunden bei dieser Temperatur und kühlt ab. Die erhaltene Polymerdispersion ist weiß und hat einen pH-Wert von 2,8 und einen Feststoffgehalt von 10% (Beispiel 8a).

25

Analog wurden weitere Emulsionspolymerisate mit unterschiedlichen Mengen DHPEA hergestellt. Die Zusammensetzungen sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2

Beispiel	BA (%)	DHPEA (%)	FG(%)	pH	Farbe des Films	Tack (J/mm ²)	Tack(pH9)/Tack(pH3)
6a	100		ca.10	2,5	farblos	72 ± 24	
6b	100		ca.10	9,0	farblos	63 ± 9	0,88
7a	99	1	ca.10	3,3	farblos	205 ± 67	
7b	99	1	ca.10	9,0	fast farblos	88 ± 10	0,43
8a	95	5	ca.10	2,8	farblos	115 ± 18	
8b	95	5	ca.10	9,0	hellbraun	31 ± 6	0,27
9a	80	10	ca.10	2,6	hellbraun	126 ± 23	
9b	80	10	ca.10	9,0	dunkelbraun	10 ± 2	0,08

30

13

- Für die Tack-Messungen wurden die Polymerdispersionen mit einem $400\mu\text{m}$ Rakel auf eine Glasplatte aufgetragen und die Filme über Nacht bei Raumtemperatur getrocknet (Beispiele 6a bis 9a). Ein Teil der Polymerdispersionen wurde mit 2%iger NaOH auf pH 9,5 gestellt. Von den alkalisch gestellten Polymerdispersionen wurden 15 Minuten nach
- 5 pH Stellung auch $400\mu\text{m}$ Filme auf eine Glasplatte gerakelt und ebenso über Nacht bei Raumtemperatur getrocknet (Beispiele 6b bis 9b).

- Die Messung erfolgte nach 24-stündiger Trocknungszeit mit dem TA.XT.plus Tack-messgerät. (Stahlstempel $d=2\text{mm}$, Anpresskraft 1N, Kontaktzeit 1s, Abzugsgeschwindigkeit 1mm/s , Filmdicke $450\mu\text{m}$ nass, Temperatur 24°C)
- 10

Tack ist die Fläche unter der Kraft-Zeit-Kurve, die beim Abziehen des Stahlstempels entsteht.

- 15 Als Referenz wurde eine Butylacrylatdispersion verwendet, deren im Säuren (6a) und alkalischen (6b) hergestellten Filme keine signifikante Veränderung des Tack zeigen (die Abnahme von 72 auf 63 J/mm^2 liegt im Bereich des Messfehlers).

- Deutlich größer ist der Tackunterschied bei den Proben, die DHPEA enthalten. Bei 1% DHPEA sinkt der Tack auf 43% des Ausgangswertes, bei 5% DHPEA auf 27% und bei 10% DHPEA sogar auf 8% des Ausgangswertes ab.
- 20

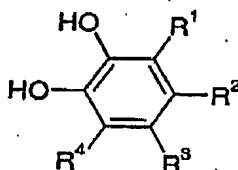
- Die Tackabnahme wird durch die Vernetzungsreaktion der Dihydroxyphenyleinheiten verursacht, die bei Raumtemperatur in Gegenwart von Sauerstoff im alkalischen eintritt. Schwermetallionen können diese Reaktion noch verstärken.
- 25



16

Patentansprüche

1. Dispersion oder Lösung eines Polymeren in Wasser, organischen Lösemitteln oder deren Gemischen, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer mindestens 0,001 Mol 3,4 Dihydroxyphenylgruppen (berechnet mit 109 g/Mol) auf 100 g Polymer enthält.
2. Dispersion oder Lösung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um eine wässrige Dispersion oder Lösung handelt.
3. Dispersion oder Lösung gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Polymeren um ein durch radikalische Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Verbindungen erhältliches Polymer handelt.
4. Dispersion oder Lösung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer zu mindestens 40 Gew.-% aus sogenannten Hauptmonomeren, ausgewählt aus C₁- bis C₂₀-Alkyl(meth)acrylaten, Vinylestern von bis zu 20 C-Atome enthaltenden Carbonsäuren, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atomen, ethylenisch ungesättigten Nitrilen, Vinylhalogeniden, Vinylethern von 1 bis 10 C-Atome enthaltenden Alkoholen, aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 8 C-Atomen und ein oder zwei Doppelbindungen oder Mischungen dieser Monomeren, aufgebaut ist.
5. Dispersion oder Lösung gemäß einem der Ansprüche 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass die 3,4 Dihydroxyphenylgruppen durch Copolymerisation mit 3,4 Dihydroxyphenylgruppen aufweisenden Monomeren im Polymer enthalten sind.
6. Dispersion oder Lösung gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den 3,4 Dihydroxyphenylgruppen aufweisenden Monomeren um solche der Formel handelt,



in der mindestens einer der Reste R¹ bis R⁴ für einen organischen Rest steht, der mindestens eine radikalisch polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Gruppe enthält, insgesamt aus bis zu 50 C-Atomen bestehen kann und gegebenenfalls noch Heteroatome wie O, N oder S enthält, und die übrigen Reste für organische Reste ohne copolymerisierbare Gruppe oder für Wasserstoff stehen.



431/2003 KSo/JJ 27.01.2004

431/2003 KSo/JJ 27.01.2004

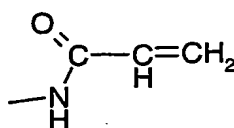
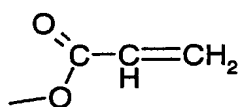
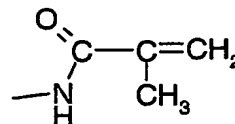
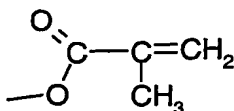
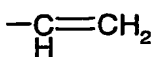


2

7. Dispersionen oder Lösungen gemäß Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den 3,4 Dihydroxyphenylgruppen aufweisenden Monomeren um solche handelt, bei denen mindestens einer der Reste R¹ bis R⁴ für eine Gruppe -Y-X steht, wobei

5

X ausgewählt ist aus



10

und

Y für eine Einfachbindung oder für eine zweiwertige Spacergruppe mit bis zu 30 C-Atomen und gegebenenfalls Heteroatomen wie O, N oder S steht.

15

8. Dispersion oder Lösung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Glasübergangstemperatur des Polymeren kleiner +10°C, vorzugsweise kleiner 0°C ist.

20

9. Dispersion oder Lösung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der pH-Wert der Dispersion oder Lösung kleiner 7 ist.

10. Verwendung der Dispersionen oder Lösungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 als Klebstoff, Dichtungsmasse, Beschichtungsmittel oder Imprägnierungsmittel.

25

11. Verwendung gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Dispersion oder Lösung vor der Verwendung sauerstofffrei gelagert wird und erst bei der Verwendung in Kontakt mit Sauerstoff kommt.

30

12. Verwendung gemäß Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Dispersion oder Lösung vor der Verwendung einen pH-Wert kleiner 4 hat und dieser pH-Wert bei der Verwendung auf über 4 erhöht wird.

13. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Verwendung unter Wasser erfolgt.

- 5 14. Radikalische polymerisierbare Monomere mit 3,4 Dihydroxyphenylgruppen und mindestens einer radikalische polymerisierbaren Doppelbindung erhältlich durch Umsetzung von Verbindungen I mit einer 3,4 Dihydroxyphenylgruppe, welche durch mindestens einen weiteren organischen Rest mit einer Hydroxylgruppe oder Carboxylgruppe substituiert ist, mit Verbindungen II, welche mindestens eine radikalisch polymerisierbare Doppelbindung und mindestens eine gegenüber Verbindungen I reaktive Gruppe, z.B. ein Hydroxy-, Carboxyl- oder Epoxygruppe aufweisen.
- 10 15. Monomere gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass Verbindungen I durch eine Hydroxyalkylgruppe substituiert sind, und es sich bei Verbindungen II um eine ethylenisch ungesättigte Säure handelt.
- 15 16. Monomere gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass Verbindungen I durch eine Carboxylgruppe substituiert sind und es sich bei Verbindungen II um ethylenisch ungesättigte Epoxide handelt.

Polymerdispersionen oder -lösungen mit 3,4 Dihydroxyphenylgruppen

Zusammenfassung

- 5 Dispersion oder Lösung eines Polymeren in Wasser, organischen Lösemitteln oder deren Gemischen, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer mindestens 0,001 Mol 3,4 Dihydroxyphenylgruppen (berechnet mit 109 g/Mol) auf 100 g Polymer enthält.

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCTNOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

To:

BASF Aktiengesellschaft
67056 Ludwigshafen
ALLEMAGNE

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

Date of mailing (day/month/year) 01 July 2005 (01.07.2005)	
Applicant's or agent's file reference 0000055287	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/EP2005/000422	International filing date (day/month/year) 18 January 2005 (18.01.2005)
International publication date (day/month/year)	Priority date (day/month/year) 27 January 2004 (27.01.2004)
Applicant BASF Aktiengesellschaft et al	

- By means of this Form, which replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents, the applicant is hereby notified of the date of receipt by the International Bureau of the priority document(s) relating to all earlier application(s) whose priority is claimed. Unless otherwise indicated by the letters "NR", in the right-hand column or by an asterisk appearing next to a date of receipt, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- (If applicable)* The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which, **on the date of mailing of this Form, had not yet been received by the International Bureau** under Rule 17.1(a) or (b). Where, under Rule 17.1(a), the priority document must be submitted by the applicant to the receiving Office or the International Bureau, but the applicant fails to submit the priority document within the applicable time limit under that Rule, **the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c)** which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- (If applicable)* An asterisk (*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a **priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b)** (the priority document was received after the time limit prescribed in Rule 17.1(a) or the request to prepare and transmit the priority document was submitted to the receiving Office after the applicable time limit under Rule 17.1(b)). Even though the priority document was not furnished in compliance with Rule 17.1(a) or (b), the International Bureau will nevertheless transmit a copy of the document to the designated Offices, for their consideration. In case such a copy is not accepted by the designated Office as the priority document, Rule 17.1(c) provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
27 January 2004 (27.01.2004)	10 2004 004 214.4	DE	27 June 2005 (27.06.2005)

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

Antonia MULLER (Fax : 338 89 75)

Facsimile No. (41-22) 338.89.75

Telephone No. +41 22 338 8243

Facsimile No. +41 22 338 82 70

Form PCT/IB/304 (January 2004)

CH228MJH